

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-005007

(43)Date of publication of application : 11.01.1985

(51)Int.CI.

C01B 21/064
B01J 27/24
// C30B 29/38

(21)Application number : 59-101477

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 19.05.1984

(72)Inventor : IIZUKA EIICHI

(54) PREPARATION OF BORON NITRIDE OF CUBIC SYSTEM

(57)Abstract:

PURPOSE: In synthesizing boron nitride of cubic system by keeping boron nitride of hexagonal system at high temperature under high pressure to form boron nitride of cubic system having improved strength, shape and properties, by using LiCaBN₂ as a catalyst.

CONSTITUTION: (A) 100pts.wt. boron nitride of hexagonal system (particle size; ≤ about 150 mesh) is uniformly blended with (B) 5W50pts.wt. LiCaBN₂ (particle size; ≤ about 150 mesh), and subjected to compression powder molding. The prepared molded article is kept under such a temperature and pressure condition (temperature; about 1,300W1,600° C, pressure; about 40W60 kilobar) that boron nitride of cubic system is thermodynamically stable for about 5W40min, to form crystal granule of boron nitride of cubic system. LiCaBN₂ is obtained by heating a mixture of fine powder of Li₃N, Ca₃N₂, and BN in an inert gas atmosphere, reacting them in a molten state, cooling and grinding it.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫特許公報(B2)

昭61-283

⑬Int.Cl.⁴
C 01 B 21/064識別記号
厅内整理番号
7508-4G

⑭⑮公告 昭和61年(1986)1月7日

発明の数 1 (全7頁)

⑯発明の名称 立方晶窒化ホウ素の製造方法

⑰特願 昭59-101477

⑯公開 昭60-5007

⑱出願 昭56(1981)11月12日

⑯昭60(1985)1月11日

⑲特願 昭56-181391の分割

⑳発明者 飯塚 栄一 塩尻市大字宗賀515

㉑出願人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉒代理人 弁理士 豊田 武久

審査官 柳 和子

1

2

㉓特許請求の範囲

1 六方晶窒化ホウ素と触媒とを併存させた状態で立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定である高温、高圧領域に保持して、立方晶窒化ホウ素を合成するにあたり、前記触媒としてNiCaBN₂を用いることを特徴とする立方晶窒化ホウ素の製造方法。

2 六方晶窒化ホウ素100重量部に対し触媒としてのLiCaBN₂を5～50重量部配合して前記高温、高圧領域に保持する特許請求の範囲第1項記載の立方晶窒化ホウ素の製造方法。

㉔発明の詳細な説明

この発明は窒化ホウ素系化合物を触媒として使用して立方晶窒化ホウ素を製造する方法に関するものである。

周知のように立方晶窒化ホウ素はダイヤモンドに近い硬さを有し、しかも化学的安定性の点ではダイヤモンドより優れているため、研削材料（砥粒）としての需要が増大しつつある。

上記のごとき立方晶窒化ホウ素の工業的な製造方法としては、六方晶窒化ホウ素の粉末と触媒粉末とを混合し、これを40～60kbar程度の高圧力、1400～1600°C程度の高温で処理して、六方晶窒化ホウ素を立方晶に変換する方法が一般的である。このような方法に使用される触媒としては、アルカリ金属もしくはアルカリ金属土類金属の窒化物、またはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属と窒素およびホウ素からなる窒化ホウ素系3

元化合物例えばCa₃B₂N₄やLiCaBN₂等が知られている。このような方法は、六方晶窒化ホウ素を触媒溶液へ溶け込ませ、合成条件下での共晶触体への溶解度が六方晶窒化ホウ素より立方晶窒化ホウ素の方が小さいことを利用して立方晶窒化ホウ素を析出させるものである。

ところで研削材料（砥粒）としては、機械的強度、特に圧壊強度が高いことが必要であり、また強度に関連して粒子の形状性が良好なこと、すなわち扁平な形状であつたり鋭角状の形状であつたりせずに可及的に球体に近い形状であること、あるいは表面の凹凸が少ないと等が要求される。しかるに前述の如く窒化物（2元化合物）や窒化ホウ素3元化合物を触媒として用いた従来の立方晶窒化ホウ素製造方法においては、必ずしも充分な機械的強度、良好な形状性を有する立方晶窒化ホウ素を得ることができるとは限らないのが実情である。すなわち従来の触媒を用いた方法では、製造条件の制御等を相当に精密かつ複雑にしなければ強度改善や形状性改善がなされないのが実情である。

そこで本発明者等は、従来使用されていた触媒と異なる触媒物質を用いて立方晶窒化ホウ素の強度改善、形状性改善を図る方法を確立すべく鋭意実験・研究を行つたところ、従来知られていなかつた新規な窒化ホウ素系4元化合物の合成に成功するとともにその新規化合物が立方晶窒化ホウ素の合成における触媒として有用であつて、その新

規化合物を触媒として使用することにより従来方法よりも格段に優れた強度、形状性を有する立方晶窒化ホウ素を合成し得ることを見出し、この発明をなすに至つたのである。

すなわちこの発明は、その新規な窒化ホウ素系4元化合物を用いて高強度かつ形状性に優れた立方晶窒化ホウ素を製造する方法を提供することを目的とするものである。

具体的には、この発明の立方晶窒化ホウ素製造方法は、分子式 LiCaBN_2 で示される窒化ホウ素系の4元化合物、すなわちリチウムカルシウム窒化ホウ素を触媒として使用するものであり、触媒としてその窒化ホウ素4元化合物と六方晶窒化ホウ素とを併存させた状態で立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定な高温、高圧領域に保持して、立方晶窒化ホウ素を合成するものである。

以下この発明をさらに詳細に説明する。

先ずこの発明の方法において触媒として使用される窒化ホウ素系4元化合物自体の製造方法について説明する。

前記窒化ホウ素系4元化合物を製造するにあたっては、原料として、 Li_3N 等の窒化リチウムもしくは金属リチウムの粉末、 Ca_3N_2 等の窒化カルシウムもしくは金属カルシウムの粉末、およびBN（もちろん六方晶窒化ホウ素で充分である）の粉末を利用する。ここで、BNとしては六方晶BNのほか、立方晶BN ウルツ鉱型BNも使用することが可能である。またこれらの原料粉末は、反応性を高めるために微粉碎しておくことが好ましい。そしてこれらを後述するような配合割合で混合し、その混合粉末を適当な容器内に収容して N_2 もしくはAr等の不活性ガス雰囲気中で加熱する。この加熱昇温時には、70°C程度から発熱が開始されて、反応が開示されているものと推察される。そして800°C～900°C程度で溶融されるから、800°C以上、望ましくは90°C程度に加熱保持し、溶融反応を行なう。なおこの反応温度の上限は、 LiCaBN_2 の生成が徐々に進行すること、および保持時間との関係もあることから、明確には定め難いが、通常は1200°C程度までは LiCaBN_2 を收率良く得ることができる。さらにその保持時間は、20分程度以上が好ましく、通常は40分程度加熱保持することが望ましい。このように加熱保持した後、不活性ガス雰囲気中にて冷却凝固させれ

ば、分子式 LiCaBN_2 であらわされる窒化ホウ素系4元化合物が得られる。なおこの化合物を触媒として用いて後述するように立方晶窒化ホウ素を製造する場合には、凝固した化合物を不活性ガス雰囲気にて150メッシュ以下に粉碎しておく。

ここで前記各原料の配合割合について説明すると、原料として、窒化リチウム例えば Li_3N 、窒化カルシウム例えば Ca_3N_2 、およびBNが使用される場合、その配合割合は混合物中のLi, Ca, B, Nの原子比が(1～1.4) : (1～1.4) : 1 : 2となるように設定することが望ましい。したがつて窒化リチウムとして Li_3N 、窒化カルシウムとして Ca_3N_2 が使用される場合、 Li_3N , Ca_3N_2 , BNの比はモル比で(1～1.4) : (1～1.4) : 3とすることが望ましい。またリチウム源として金属リチウムを用いる場合やカルシウム源として金属カルシウムが使用される場合、あるいはリチウム源、カルシウム源として Li_3N 以外のもの、 Ca_3N_2 以外のものが使用される場合においては、混合物中のLi, Ca, Bの分子比が(1～1.4) : (1～1.4) : 1となるように設定しても同じく混合物中のNの分子比が2倍以下となることがあり、この場合には混合物の加熱時の不活性ガス雰囲気を特に窒素ガス雰囲気とし、窒素の不足分を補うことが望ましい。

次に上述の窒化ホウ素系4元化合物合成方法の実施例を記す。

実施例 1

それぞれ150メッシュ以下に粉碎された Li_3N 粉末5g, Ca_3N_2 粉末20g, 六方晶BN粉末10gを混合し、白金容器に収容して N_2 ガスを8ℓ/minの流量で流しながら電気炉にて加熱昇温させ、900°Cに40分間保持した。反応生成物を N_2 ガス気流中にて電気炉内で冷却し、その後 N_2 ガス雰囲気中で150メッシュ以下に粉碎した。

この実施例により得られた反応生成物粉末を、X線回析法により構造分析したところ、第1表の最右側に示す通りであった。一方この反応に使用する原料物質の既知物質のASTMカードのデータを第1表に併せて示す。第1表から、実施例により得られた物質は既知の原料物質の単なる混合物ではなく、全く新しい構造を有する新規物質であることが明らかである。そして化学分析結果（但しLiは炎光法で、CaはEDTA法で、Bはマ

ソニット法で分析し、Nは全体から差引き計算した)と併せて検討した結果、分子式LiCaBN₂なる新規な窒化ホウ素系化合物であることが明らかとなり、またその構造は体心立方構造で、単位セルに12分子含まれることが推察された。なおこの新規化合物の熱分析(示差熱分析および熱重量分析)の結果は第1図に示す通りであり、その融点、凝固点は780°C~820°C程度であることが判明*

*した。但しこれらの熱分析条件は、昇温速度10 °C/min, 標準物質α-Al₂O₃, 窒素雰囲気とした。またこの化合物は冷却凝固時の状態では灰色を呈していた。一方、比重は実測値で2.39程度であり、また1セルに12分子含まれる体心立方晶構造の理論計算からは比重2.383を計算され、実測値と理論値が良一致していることが明らかとなつた。

第 1 表 (X線回析結果)

Li ₃ N		α -Ca ₃ N ₂		γ -Ca ₃ N ₂		Li ₃ BN ₂		Ca ₃ B ₂ N ₄		実施例1による新規化合物	
d (Å)	L/I ₁	d (Å)	L/I ₁	d (Å)	L/I ₁	d (Å)	L/I ₁	d (Å)	L/I ₁	d (Å)	L/I ₁
3.874	100	4.06	2	8.92	65	3.82	60	5.16	80	3.55	20
3.158	83	3.31	18	6.95	15	3.52	80	3.65	20	2.90	16
2.448	4	3.06	75	5.94	15	2.823	100	2.788	20	2.510	100
1.937	19	2.866	75	3.22	25	2.637	80	2.585	100	2.247	4
1.824	45	2.695	4	3.07	30	2.243	40	2.411	80	2.050	48
1.651	30	2.532	2	2.97	15	2.067	100	2.309	80	1.777	21
1.579	4	2.442	70	2.87	35	1.929	40	2.108	80	1.674	4
1.328	20	2.245	10	2.79	100	1.831	20	1.945	40	1.589	15
		2.095	8	2.77	10	1.746	60	1.828	80	1.450	15
		2.025	100	2.70	20	1.642	100	1.722	60	1.256	23
		1.859	6	2.58	30	1.554	60	1.704	60		
		1.802	2	2.49	70	1.486	40	1.634	40		
		1.769	10	2.42	30	1.425	40	1.561	40		
		1.727	2	2.27	70	1.400	40	1.492	80		
		1.690	10	2.02	10	1.319	40	1.433	20		
		1.653	12	1.860	30	1.288	40	1.397	20		
		1.621	2	1.790	25	1.252	40	1.291	80		
		1.561	35	1.740	30			1.254	40		
		1.455	25	1.665	10						
		1.432	8	1.640	20						
				1.575	25						
				1.520	15						
				1.480	20						
				1.450	30						

上記の実施例1は下記第2表の試料番号1に示すようにLi₃N, Ca₃N₂, およびBNの配合量を、それらから化学量論的にLiCaBN₂が合成されるモ

ル比(1:1:3)に設定したが、次の実施例2にはBNに対しLi₃NおよびCa₃N₂の配合量が若干ずれている場合について記す。

実施例 2

第2表の試料番号2～5に示すようなモル比で Li_3N 粉末、 Ca_3N_2 粉末、BN粉末を混合し、実施例1と同様の処理を行つた。

第 2 表

試料 番号	原料配合比 (モル比)		
	Li_3N	Ca_3N_2	BN
実施例 1	1	1.0	1.0
実施例 2	2	1.2	1.0
	3	1.4	1.0
	4	1.0	1.2
	5	1.0	1.4

この実施例2により得られた物質をX線分析したところ、実施例1で得られた4元化合物相と、 Li_3N もしくは Ca_3N_2 の過剰成分が複合されていることが確認された。

なおこのような窒化ホウ素系4元化合物 LiCaBN_2 を製造するための出発原料としては、前述のような組合せのほか、次の(1)～(3)に示すような各組合せが可能である。

- (1) 窒化リチウムもしくは金属リチウムと、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ と、BN
- (2) LiCaBN_2 と、窒化カルシウムもしくは金属カルシウムと、BN
- (3) LiCaBN_2 と、 $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$

これら(1)～(3)のいずれの場合においても前記同様に混合してこれをAr, N_2 等の不活性ガス雰囲気中で80°C以上に加熱保持して反応および溶融させ、その後冷却凝固させればよい。またこれらの場合の原料の配合比は、基本的には混合物中のLi, Ca, B, Nの分子比が(1～1.4) : (1～1.4) : 1 : 2となるように設定することが望ましく、また(1), (2)の場合に金属リチウムもしくは金属カルシウムの使用によりNの分子比が2以下となるような場合には、加熱時の不活性ガスとして N_2 ガスを用いてNの不足分を補うことが望ましい。

次に前述のようにして得られた4元化合物(LiCaBN_2)を触媒として用いて立方晶窒化ホウ素を製造するこの発明の方法を説明する。

先ず六方晶窒化ホウ素の望ましくは150メッシュ以下の粉末100重量部に対し、触媒としての前記4元化合物(LiCaBN_2)の望ましくは150メッシュ

以下の粉末5～50重量部、望ましくは10～30重量部を配合し、均一に混合して圧粉成形する。あるいはまた六方晶窒化ホウ素の粉末および上述の触媒粉末を、それぞれ各別に薄い板状に圧粉成形し、これらを前述の配合比で交互に積層する。このようにして得られた混合圧粉成形体もしくは積層体に対し1300～1600°Cの高温下で40～60kberの高圧を加え、5分～40分保持する。斯くすれば立方晶窒化ホウ素の結晶粒が得られる。なおこれらの温度、圧力、保持時間は従来と同様である。

上述のように高温・高圧を与える手段としては種々考えられるが、例えば第2図に示すような反応容器に前記混合圧粉成形体もしくは積層体を収容し、通電するとともにプレスにて加圧すれば良い。第2図において、容器外壁1は伝圧体としてのパイロフライライトによって円筒状に作られ、その内側には黒鉛円筒体からなるヒーター2および隔壁材としてパイロフライライト8が配設されている。また容器の上下端はそれぞれ通電用鋼製リング3および通電用鋼板4が配設され、その内側には焼結アルミナ板5および伝圧体としてのパイロフライライト6が配設され、そしてそのパイロフライライト6および隔壁材としてのパイロフライライト8によって取囲まれる空間が反応原料を収容する25 収容室7となつてている。

以下に前記4元化合物(LiCaBN_2)を触媒として用いて立方晶窒化ホウ素を製造したこの発明の実施例3および既知の物質を触媒として用いて立方晶窒化ホウ素を製造した比較例を記す。

実施例 3

前記実施例1によって得られた4元化合物の150メッシュ以下の粉末2.5gと150メッシュ以下の六方晶窒化ホウ素8.0gとを窒素雰囲気中にて均一に混合し、面圧力700kg/cm²で外径20mm, 長さ20mmの丸棒状に成形し、第2図に示す反応容器内に収容し、高圧プレスにて50kber, 1450°Cに15分間保持して、立方晶窒化ホウ素を生成させた。

比較例 1

触媒としての150メッシュ以下の Li_3N 粉末2.5gと150メッシュ以下の六方晶窒化ホウ素8.0gとを窒素雰囲気中にて均一に混合し、実施例3と同様にして立方晶窒化ホウ素を生成させた。

比較例 2

触媒として $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を用いた以外は比較例1と同様にして立方晶窒化ホウ素を生成させた。

比較例 3

触媒として Li_3BN_2 を用いた以外は比較例1と同様にして立方晶窒化ホウ素を生成させた。

比較例 4

$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ の150メッシュ以下の粉末と Li_3BN_2 の150メッシュ以下の粉末とをモル比で1対1で混合し、その混合触媒2.5gと六方晶窒化ホウ素8.0gとを窒素雰囲気中にて均一に混合し、以下実施例3と同様にして立方晶窒化ホウ素を生成させた。

上述の実施例3および比較例1～4によつて得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒に圧壊試験を施し、結晶粒の破壊強度を算出したところ、第3表に示す結果が得られた。なおこの圧壊試験は次のように行なつた。すなわちWC-Co製の直径10mmの上下のシリンダの下部シリンダ上に直径100～150μmのサンプル粒を1個置き、上部のシリンダを直流モータ駆動により降下させた。そして上部シリンダが下部シリンダ上のサンプル粒に接触する位置を電気的に検出し、これに対応する上下シリンダの表面間の距離Dを求めてこれを粒の直径とした。さらに荷重を増して行き、粒が破壊する総荷重Wから、周知のように次の(1)式

$$\sigma_1 = W / (0.32A) \quad \dots(1)$$

により粒の破壊強度 σ_1 を求めた。但し実際にはそれぞれ50サンプルについて上述のような試験を行ない、Dの平均値およびWの平均値を求め、(1)式から平均破壊強度を算出した。なお(1)式は、例えは「理化学研究所報告Vol 39, No.6」(昭和38年発行)、第310頁に吉川弘之によつて明らかにされている。また実施例3および各比較例における反応収率も第3表に併せて示す。

第 3 表

	使用触媒	結晶粒破壊強度 ($10^4\text{kg}/\text{m}^2$)	反応収率 (%)
実施例 3	LiCaBN_2	4.36	35.6
比較例 1	Li_3N	3.51	23.5
比較例 2	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	3.34	21.9
比較例 3	Li_3BN_2	3.49	23.3
比較例 4	$\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4 + \text{Li}_3\text{BN}_2$	3.63	24.6

第3表から、予め合成された新規4元化合物 LiCaBN_2 を触媒として使用した実施例3においては、既知の触媒物質を用いた各比較例と比べて、破壊強度が相当に改善されており、しかも反応収率も向上していることが明らかである。また特に比較例4は前記4元化合物 LiCaBN_2 と同じ分子比となるように $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ および Li_3BN_2 を配合した触媒を用いたものであるが、この場合には予め合成された LiCaBN_2 を用いた実施例3の如く強度改善がなされておらず、このことから、強度改善を図るために予め合成した4元化合物 LiCaBN_2 を用いる必要があることが確認された。

さらに実施例3により得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒の顕微鏡拡大写真を第3図に、また比較例2により得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒の顕微鏡拡大写真を第4図にそれぞれ示す。この他の比較例により得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒も第4図の写真とほぼ同様であつた。これらの写真を比較すれば、この発明の実施例3により得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒は全体として球形に近く、しかも表面の微細な凹凸が少なく、したがつて砥粒に適した形状を有していることが明らかである。

実施例 4

前述の実施例2により得られた反応生成物、すなわち第2表の試験番号2～5のモル比で Li_3N , Ca_3BN_2 , BNを配合して得られた複合窒化物(LiCaBN_2 および過剰原料)を触媒とし、これを実施例3と同様な条件で六方晶窒化ホウ素と配合、加圧加熱して立方晶窒化ホウ素を合成し、前記同様にして結晶粒の破壊強度を求めた。その結果を実施例3における破壊強度と併せて第4表に示す。

第 4 表

	第2表における試料番号	結晶粒の破壊強度 ($10^4\text{kg}/\text{m}^2$)
実施例 3	1	4.36
	2	4.25
実施例 4	3	4.43
	4	4.27
	5	4.19

第4表から、触媒として、その合成時における原料(Li_3N , Ca_3N_2 , BN)の配合量が LiCaBN_2

11

の合成に必要な化学当量よりも若干ずれて（1～1.4～1.4：1.）の範囲内の配合比となつていたものを用いた場合、換言すれば触媒としてLiCaBN₂のほかに過剰成分が含まれている複合窒化物を用いた場合においても、実施例3の場合とほとんど変わらぬ強度改善効果が得られることが明らかである。

以上のように前述の窒化ホウ素4元化合物(LiCaBN₂)は立方晶窒化ホウ素の合成のための触媒として有用なものであつて、この窒化ホウ素系4元化合物を触媒として立方晶窒化ホウ素を合成することにより同一条件で既知の触媒物質を用いた場合と比較し、格段に結晶粒強度が高くしかも

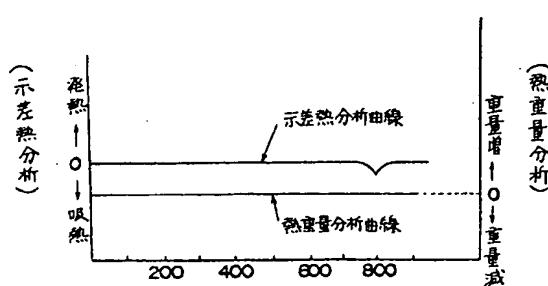
12

形状性が良好な研削用砥粒に適した立方晶窒化ホウ素を得ることができる。

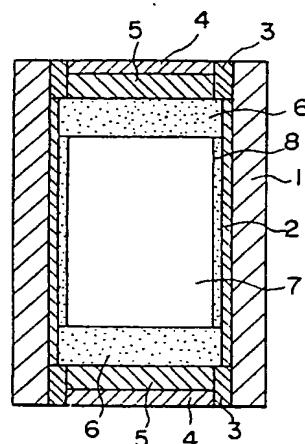
図面の簡単な説明

第1図はこの発明の立方晶窒化ホウ素製造方法において触媒として使用される窒化ホウ素系4元化合物の熱分析結果を示す線図、第2図は前記化合物を触媒として用いて立方晶窒化ホウ素を製造する際に使用される反応容器の一例を示す縦断面図、第3図はこの発明の実施例3によつて得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒の顕微鏡拡大写真(100倍)、第4図は比較例3によつて得られた立方晶窒化ホウ素結晶粒の顕微鏡拡大写真(100倍)である。

第1図



第2図



第3図



第4図

